



PCT/IB 05 / / 0 2 9 1
(0 3. 02. 05)

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

IB05/00291

REC'D 03 FEB 2005

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bern, 22. DEZ. 2004

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni



Certificato di deposito per la domanda di brevetto no 00196/04 (Art. 46 cpv. 5 OBI)

L'Istituto Federale della Proprietà Intellettuale accusa ricevuta della domanda di brevetto svizzero specificata in basso.

Titolo:

Procedimento per il recupero della silice presente nei separatori posti tra gli elementi degli accumulatori Piombo-acido:

Richiedente:

Kandy S.A.
East 53rd Street, Marbella
Swiss Bank Building
Panama
PA-Panama

Mandatario:

Fiammenghi-Fiammenghi
Via San Gottardo 15
6900 Lugano

Data di deposito: 11.02.2004

Classificazione provvisoria: H01M



Attualmente oltre il 60% del piombo prodotto proviene dal riciclo degli accumulatori piombo-acido esauriti. Gli accumulatori a fine vita vengono frantumati e, operando con metodi fisici, si riescono a separare le seguenti frazioni: paste elettrodiche, (pastello) miscela di PbO , PbO_2 , $PbSO_4$; parte metallica (poli, connessioni, griglie); plastiche leggere (copolimeri etilene-propilene); plastiche pesanti (Polietilene caricato con silice, ABS, SAN, PVC, Policarbonato, Poli etilene-propilene caricato con quarzo, tessuti di poliestere e di vetro); e acido solforico. Le varie frazioni separate sono sottoposte a operazioni chimico fisiche per recuperare e riciclare i materiali in esse presenti. Il recupero del piombo si effettua sia dal pastello sia dalla parte metallica. La frazione di plastiche leggere, circa il 65% del totale, è separata perché galleggia in acqua ed è riciclata tal quale nel mercato delle materie prime seconde. La restante frazione di plastiche, il restante 35%, non galleggia in acqua ed è composta da una miscela molto complessa di materiali plastici costituita per il 60% circa dai separatori a base di polietilene caricati con silice microporosa, posti tra le piastre elettrodiche. In questa frazione

sono anche presenti, come separatori dei fogli sottili di PVC e di tessuti a base di poliestere, mentre gli altri materiali plastici (ad esempio ABS, SAN, PS, PP-PE caricati e colorati) derivano dalla frantumazione dei contenitori esterni. È presente anche una notevole quantità di piombo metallico e suoi composti (circa l'8% in peso) mescolati fisicamente oppure aderiti alle plastiche durante l'operazione di frantumazione. Tale miscela è direttamente inviata in discarica in quanto, per la presenza del PVC e dei composti del piombo, è classificata come rifiuto pericoloso. Il costo di smaltimento di questa miscela incide notevolmente sul quello di recupero del piombo per circa 1%.

L'inventore del procedimento dell'invenzione ha ideato un nuovo processo che permette di recuperare la silice micropososa di qualità presente nei separatori di polietilene posti tra gli elettrodi, alcuni tipi di materiali plastici pregiati presenti nella miscela di materiali plastici pesanti e di generare una sufficiente quantità di energia per autosostenere il processo di recupero della silice.

L'oggetto dell'invenzione è quindi costituito da un procedimento per il recupero della silice come descritto nell'allegata rivendicazione 1.

Verrà ora eseguita una descrizione più dettagliata di un preferito esempio realizzativo del procedimento dell'invenzione, facendo anche riferimento ai disegni allegati, nei quali:

- Figura 1 è una rappresentazione schematica di un'apparecchiatura per separare la parte granulare delle plastiche nell'ambito del procedimento dell'invenzione;



- Figura 2 è la sezione trasversale schematica di un'apparecchiatura per la separazione delle materie plastiche pesanti come PVC, tessuti, polietilene caricato con silice;
- Figura 3 è la rappresentazione schematica di una vista laterale dell'apparecchiatura della figura 2.

Nel suddetto esempio realizzativo del procedimento dell'invenzione si effettuano le seguenti operazioni:

- a) Lavaggio della plastiche pesanti per allontanare i composti del piombo.
- b) Separazione delle plastiche dalla soluzione lavante,
- c) Recupero del piombo e rigenerazione della soluzione lavante
- d) Risciacquo delle plastiche
- e) Essiccamento delle plastiche
- f) Separazione, mediante trascinamento in corrente di aria, sfruttando l'effetto di forma, delle plastiche granulari dalle plastiche leggere (Polietilene caricato con silice, PVC, tessuti),
- g) Separazione mediante frantumazione del PVC e dei tessuti dal polietilene caricato con silice
- h) Pirolisi del polietilene caricato con silice
- i) Cracking dei gas e dei vapori di pirolisi al fine di ridurre il peso molecolare e renderne più agevole la movimentazione e la combustione per fornire il calore necessario alla pirolisi
- j) Ossidazione del residuo della pirolisi per allontanare i residui carboniosi e recupero della silice
- k) Pirolisi della miscela PVC e dei tessuti in presenza di sostanze alcaline
- l) Ossidazione del residuo della pirolisi del PVC e dei tessuti con produzione di ceneri inerti.

La prima operazione di allontanamento dei composti del piombo dalle materie plastiche è effettuata mediante lavaggio con soluzioni acquose contenenti composti capaci di solubilizzare i composti del piombo (II), ossido e solfato, mentre per sciogliere l'ossido di piombo (IV) alla soluzione si devono aggiungere delle sostanze, riducenti nei confronti di questo composto, come acqua ossigenata, solfiti, in modo da portarlo allo stato di ossidazione (II) e renderlo solubile nelle soluzioni acquose dei composti impiegati. Il trattamento di lavaggio delle plastiche o di altre sostanze si può effettuare ad una temperatura compresa tra quella ambiente e quella di ebollizione della soluzione. La reazione di dissoluzione è tanto più veloce quanto più alta è la temperatura e più energica è l'agitazione dei materiali plastici nella soluzione. La seconda operazione di filtrazione è effettuata mediante metodi fisici di separazione ampiamente impiegati nell'industria.

La terza operazione, la rigenerazione delle soluzione lavante esaurita per eliminazione dei composti del piombo in essa presenti, è effettuata, ad esempio, trattando la soluzione con solfuri di metalli alcalini o alcalino terrosi (ad esempio solfuro di sodio o di calcio) in modo da precipitare il piombo con solfuro, pochissimo solubile, oppure trattando la soluzione con metalli meno nobili del piombo, come ad esempio zinco o ferro metallico sfruttando la reazione di cementazione e sostituire in soluzione il piombo con i cationi di questi metalli.

Le plastiche, dopo che sono liberate dai composti del piombo, vengono asciugate con una corrente d'aria prima di essere sottoposti al processo di separazione.

Il processo di separazione dei materiali plastici pesanti permette di ottenere diverse frazioni: materiali plastici granulari, materiali plastici a base di PVC,

materiali plastici sottoforma di tessuti, materiali plastici sottoforma di pellicole sottili costituite da polietilene caricato con silice di qualità.

Il nuovo processo attua la separazione in diverse frazioni sfruttando l'effetto di forma e la diversa fragilità dei materiali. Allo scopo la miscela dei materiali plastici è inserita in una corrente d'aria: come verrà meglio illustrato in seguito, i materiali con un alto rapporto superficie/massa vengono trascinati avanti lasciando indietro quelli con un rapporto inferiore. Si ottengono così due frazioni: una pesante costituita essenzialmente da materiali con spessore relativamente elevato, provenienti dalla frantumazione dei contenitori delle batterie, ed una frazione leggera contenente tutti gli altri materiali: PVC, tessuti, diaframmi di polietilene caricati con silice. La frazione pesante può essere riciclata tal quale senza ulteriori trattamenti, mentre la frazione leggera viene inviata ad un nuovo processo di separazione che verrà anch'esso meglio descritto più avanti, in cui si sfrutta la diversa fragilità dei materiali. Le plastiche allo scopo vengono inserite in una apparecchiatura costituita da un cilindro forato e da un asse rotante che trascina numerosi spuntoni di gomma o altro idoneo materiale che strisciano sulla superficie interna del cilindro. La miscela di materiali plastici subisce, dentro questo cilindro, trattamenti di compressione, flessione, trazione e torsione. Il PVC presente nella miscela è un materiale fragile per cui si spezzetta e fuoriesce dai fori mentre i tessuti vengono sfioccati e polverizzati ed anch'essi fuoriescono all'esterno del cilindro. I diaframmi di PE caricati con silice sono invece molto plastici ed elastici e superano quasi indenni questo trattamento. Il successivo recupero della silice dai diaframmi caricati che la contengono si basa sulla iniziale pirolisi (riscaldamento in assenza di ossigeno) di questi diaframmi ad una temperatura compresa tra 300 e 600°C, preferibilmente tra 470 e 530 C ed un tempo compreso tra 10 e 60 minuti, preferibilmente tra 20 e 45 minuti, in modo da decomporre la maggior parte della frazione organica presente e

trasformarla in prodotti gassosi che vengono estratti e fatti passare in un reattore di cracking catalitico per ridurne il peso molecolare. Come catalizzatori sono impiegati zeoliti acide della famiglia delle Faujasiti o zeoliti Y. Il reattore di cracking è mantenuto tra i 550 e 750 C in quanto è inserito nella camera di combustione in cui vengono successivamente bruciati i prodotti di cracking per produrre il calore necessario per il tutto il processo. Dopo questo trattamento, nel forno rimane una frazione solida costituita essenzialmente da silice e da un residuo carbonioso che ammonta al 3-5% del totale. Il residuo carbonioso viene ossidato in un processo separato, condotto in condizioni controllate di temperatura tra 400 e 600°C, preferibilmente tra 450 e 500 °C, in presenza di una miscela gassosa costituita da un gas inerte (azoto, anidride carbonica, argon) ed ossigeno in percentuale compresa tra il 3 ed il 7%. Solamente operando in queste condizioni si riescono a bruciare i residui carboniosi senza che si verifichino innalzamenti locali della temperatura che provocano la sinterizzazione della silice presente, con riduzione dell'area superficiale e perdita di valore del prodotto finale.

La qualità della silice ottenuta dipende, oltre che dalla modalità operative adottate nel processo di pirolisi e di ossidazione, anche dalla quantità di materiali plastici estranei ai separatori a base di polietilene caricati con silice, che sono sottoposti al processo di pirolisi e dalla quantità di composti del piombo residui presenti nelle plastiche. Le plastiche estranee, dopo il processo di pirolisi ed ossidazione, danno, infatti, un residuo inerte costituito essenzialmente da quarzo e solfato di calcio con aree superficiali nulle. La presenza di questo residuo inerte riduce la qualità della silice microporosa ricavata di separatori a base di polietilene in quanto diluisce il prodotto finale. Se sono, invece, presenti composti del piombo (i.e ossidi (II) e (IV), solfato) può avvenire la reazione di questi composti con la silice e formazione di silicati di piombo, colorati in giallo, con area superficiale nulla. Anche in

questo caso si assiste ad una decisa diminuzione dell'area superficiale oltre che ad una colorazione del prodotto finale. Sono, pertanto, oggetto di questo brevetto anche dei nuovi processi che permettono di allontanare dalle plastiche i composti del piombo e di separare la miscela di materie plastiche in diverse frazioni.

Per quanto riguarda la sopracitata operazione di separazione delle plastiche granulari dalle plastiche leggere (descritta al punto f dell'elenco delle operazioni del procedimento), essa può venire realizzata nel modo seguente: la miscela dei materiali plastici 1 (si veda la figura 1) viene avviata su un nastro trasportatore 2 (la direzione del moto del quale è indicato dalle frecce E) verso una bocca di aspirazione 3 la quale è progettata in modo che la depressione da essa generata sia atta a sollevare, risucchiandoli in un condotto 6, solo i frammenti aventi un elevato rapporto superficie/massa (quelli costituiti da PVC, tessuti, PE caricato con silice), che vengono inviati in una apposita tramoggia 4. I frammenti 5 di materiali di spessore relativamente elevato provenienti dalla frantumazione dei contenitori delle batterie, non potendo venire aspirati, rimangono o, dopo una breve traiettoria, ricadono sul nastro trasportatore 2, che li invia (verso destra nel disegno) ad una stazione, non rappresentata, ove essi vengono accumulati e ciclicamente prelevati per avviarli alla loro destinazione finale.

Per quanto riguarda invece l'operazione descritta al punto g del suddetto elenco, ossia la separazione del PVC e dei tessuti dal polietilene caricato con silice, essa viene eseguita partendo dai frammenti 5 di materiali relativamente leggeri descritti sopra, che sono convogliati nelle tramogge 4 di figura 1. Tali frammenti, che presentano un diverso grado di fragilità a seconda dei materiali che li compongono, vengono inviati in un'apparecchiatura 21, raffigurata nelle figure 2, 3, costituita essenzialmente da un cilindro forato 7,

che viene da essi attraversato in senso longitudinale, contenente un asse rotante 8 coassiale che trascina una pluralità di spatole 9 (figura 2) di gomma o di materiale con caratteristiche equivalenti che strisciano sulla superficie interna del cilindro forato 7 raschiandole.

Dalle pareti dell'asse rotante 8 fuoriescono inoltre con direzione radiale più puntoni 10 di gomma dura o di materiale analogo, con gli estremi liberi che strisciano anch'essi sulla superficie del cilindro 7, i cui punti di attacco sull'asse rotante 8 descrivono una linea di forma elicoidale.

Con la freccia A è indicata la direzione dell'immissione dell'insieme dei frammenti prima di venire separati, e con la freccia D è indicato il senso di rotazione dell'asse rotante 8. A seguito della già menzionata sollecitazione composita di frattura, il PVC presente nella miscela, più fragile, si spezzetta finemente e fuoriesce radialmente dai fori 7e del cilindro 7, come pure i tessuti, che vengono sfioccati e polverizzati.

Setti o diaframmi di polietilene caricato con silice, essendo invece molto elastici e plastici, superano indenni il sopradescritto trattamento, depositandosi sul fondo del cilindro forato 7 e venendo avviati verso l'esterno in direzione assiale (freccia C).

Verrà ora descritto un esempio pratico di realizzazione del procedimento dell'invenzione: una miscela di 100 kg di materiali plastici pesanti ottenuti dal processo di smantellamento degli accumulatori piombo acido esauriti è stata trattata alla temperatura di 60°C con 200 litri di una soluzione contenente 300 g/l di acetato di sodio corretta a pH 5,5 mediante un'aggiunta di acido acetico. Alla soluzione è stata aggiunta acqua ossigenata al 35% per ridurre l'ossido di piombo (IV). La massa è stata tenuta sotto agitazione per 30 minuti; alla fine del trattamento, le materie plastiche sono state separate per filtrazione e la soluzione è stata rigenerata mediante trattamento con zinco metallico in

granuli in modo da cementare selettivamente gli ioni piombo (II) sullo zinco e sostituirli in soluzione con ioni zinco. Le plastiche sono state risciacquate con acqua, essiccate con una corrente di aria calda e sottoposte ad un processo di separazione basato sull'effetto di forma. A tale scopo le materie plastiche sono state poste su di un nastro trasportatore vibrante costituito da una rete metallica in modo che possa essere attraversate dall'aria e tenute in agitazione dalla vibrazione del nastro. Sono state fatte passare al di sotto di una condotta tenuta in aspirazione. Le plastiche leggere (foglietti di polietilene caricate con silice, foglietti di PVC ed i tessuti) sono stati trascinati dalla corrente d'aria mentre le plastiche avente un rapporto superficie/massa superiore sono rimaste sul nastro trasportatore. Le plastiche trascinate dalla corrente d'aria sono state fermate in un ciclone separatore e inserite in una apparecchiatura costituita da un cilindro forato e da un asse rotante che trascina numerosi bracci di gomma o altro idoneo materiale che strisciano sulla superficie interna del cilindro. Alla fine del trattamento di separazione sono stati recuperati kg 50 di diaframmi costituiti da polietilene caricati con silice con una resa di separazione dell'80% circa. In questa frazione il contenuto di PVC è inferiore allo 0,1%. Il restante polietilene caricato con silice si ritrova miscelato con il PVC e la frazione tessile. I diaframmi costituiti da polietilene caricati con silice sono stati pirolizzati a 500°C con un tempo di contatto di 30 minuti in un'apparecchiatura costituita da un tamburo rotante riscaldato dall'esterno con fumi caldi di combustione. Il cilindro rotante reca all'interno delle opportune lame che, durante la rotazione, miscelano il materiale. All'interno del cilindro viene mantenuta un'atmosfera inerte mediante un flusso di azoto tenuto in leggera sovrappressione rispetto all'atmosferica. I gas ed i vapori di pirolisi sono stati fatti passare attraverso un reattore di cracking catalitico riempito con una zeolite acida della famiglia delle zeoliti Y, mantenuto a 650C, e successivamente inviati alla camera di combustione.

Completata la reazione di pirolisi, mantenendo la medesima temperatura, è stata sostituita l'atmosfera del forno con un flusso di azoto contenente il 5% di ossigeno al fine di ossidare il residuo carbonioso depositato sulla silice. Il trattamento in ambiente ossidante è stato protratto per 35 minuti, tempo necessario per allontanare tutto il carbone presente. Alla fine si recuperano 30 kg di silice di colore bianco che presenta un'area superficiale di $148 \text{ m}^2/\text{g}$, del tutto simile a quella della silice di partenza impiegata nella formatura dei separatori.

Rivendicazioni

1. Procedimento per il recupero della silice presente nei separatori posti fra gli elementi di accumulatori piombo-acido, caratterizzato dal comprendere le seguenti operazioni:
 - a) Lavaggio delle plastiche pesanti per allontanare i composti del piombo ed altri corpi estranei;
 - b) Separazione delle plastiche dalla soluzione lavante;
 - c) Recupero del piombo e rigenerazione della soluzione lavante;
 - d) Risciacquo delle plastiche;
 - e) Essiccamento delle plastiche;
 - f) Separazione, mediante trascinamento in corrente d'aria, sfruttando l'effetto di forma, delle plastiche granulari dalle plastiche sottili (Polietilene caricato con silice, PVC, tessuti);
 - g) Separazione, mediante frantumazione, del PVC e dei tessuti dal polietilene caricato con silice;
 - h) Pirolisi del polietilene caricato con silice;
 - i) Cracking dei gas e dei vapori di pirolisi al fine di ridurne il peso molecolare e renderne più agevole la movimentazione e la combustione per fornire il calore necessario alla pirolisi;
 - j) Ossidazione del residuo della pirolisi per allontanare i residui carboniosi e recupero della silice;
 - k) Pirolisi della miscela di PVC e dei tessuti in presenza di sostanze alcaline;
 - l) Ossidazione del residuo della pirolisi del PVC e dei tessuti con produzione di ceneri inerti.
2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il lavaggio delle plastiche pesanti è fatto ad una temperatura compresa fra quella ambiente e quella di ebollizione con una soluzione acquosa contenente composti capaci di

solubilizzare i composti del piombo (II) e sostanze capaci di ridurre il piombo (IV) a piombo (II).

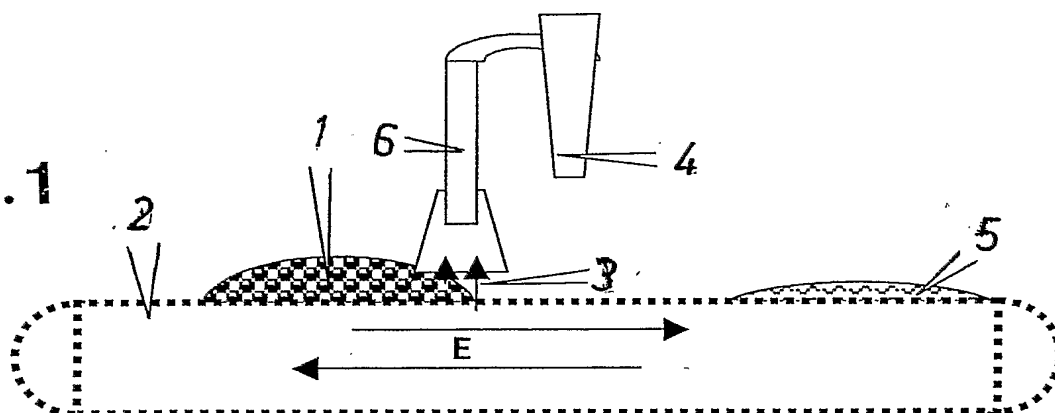
3. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui la rigenerazione della soluzione lavante esaurita è effettuata trattandola con solfuri di metalli alcalini o alcalino-terrosi oppure trattandola con metalli meno nobili del piombo sfruttando la reazione di cementazione che sostituisce il piombo in soluzione con cationi di questi metalli.
4. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui la separazione delle plastiche granulari dalle plastiche sottili è fatta mediante un trascinamento in corrente d'aria sfruttando l'effetto di forma.
5. Processo secondo una delle rivendicazione precedenti in cui la separazione del polietilene dal PVC e dai tessuti è fatta sfruttando la minor fragilità del polietilene rispetto agli altri materiali in una macchina costituita da un cilindro forato in cui ruotano numerosi bracci di gomma o altro idoneo materiale striscianti sulla superficie interna del cilindro.
6. Processo secondo una delle rivendicazione precedenti in cui il polietilene caricato con silice di qualità viene pirolizzato per un tempo compreso fra 10 e 60 minuti, preferibilmente fra 20 e 45 minuti, ad una temperatura compresa fra 300°C e 600°C, preferibilmente fra 470°C e 530°C ed in cui i gas ed i vapori di pirolisi vengono fatti passare in un reattore di cracking catalico
7. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui il residuo della pirolisi viene ossidato in condizioni controllate di temperatura tra 400°C e 600°C, preferibilmente fra 450°C e 500°C, in presenza di una miscela gassosa costituita da un gas inerte ed ossigeno in percentuale compresa tra il 3% e il 7%.

Estratto

E' descritto un procedimento per il recupero della silice presente nei separatori posti fra gli elementi di accumulatori piombo-acido, caratterizzato dal comprendere le seguenti operazioni:

- a) Lavaggio delle plastiche pesanti per allontanare i composti del piombo ed altri corpi estranei;
- b) Separazione delle plastiche dalla soluzione lavante;
- c) Recupero del piombo e rigenerazione della soluzione lavante;
- d) Risciacquo delle plastiche;
- e) Essiccamento delle plastiche;
- f) Separazione, mediante trascinamento in corrente d'aria, sfruttando l'effetto di forma, delle plastiche granulari dalle plastiche sottili (Polietilene caricato con silice, PVC, tessuti);
- g) Separazione, mediante frantumazione, del PVC e dei tessuti dal polietilene caricato con silice;
- h) Pirolisi del polietilene caricato con silice;
- i) Cracking dei gas e dei vapori di pirolisi al fine di ridurre il peso molecolare e renderne più agevole la movimentazione e la combustione per fornire il calore necessario alla pirolisi;
- j) Ossidazione del residuo della pirolisi per allontanare i residui carboniosi e recupero della silice;
- k) Pirolisi della miscela di PVC e dei tessuti in presenza di sostanze alcaline;
- l) Ossidazione del residuo della pirolisi del PVC e dei tessuti con produzione di ceneri inerti.

FIG.1



S-S

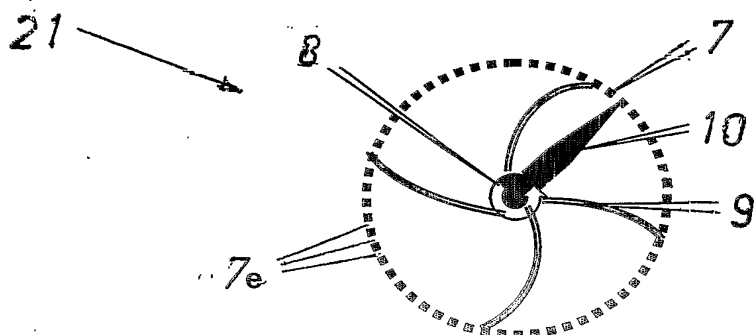


FIG.2

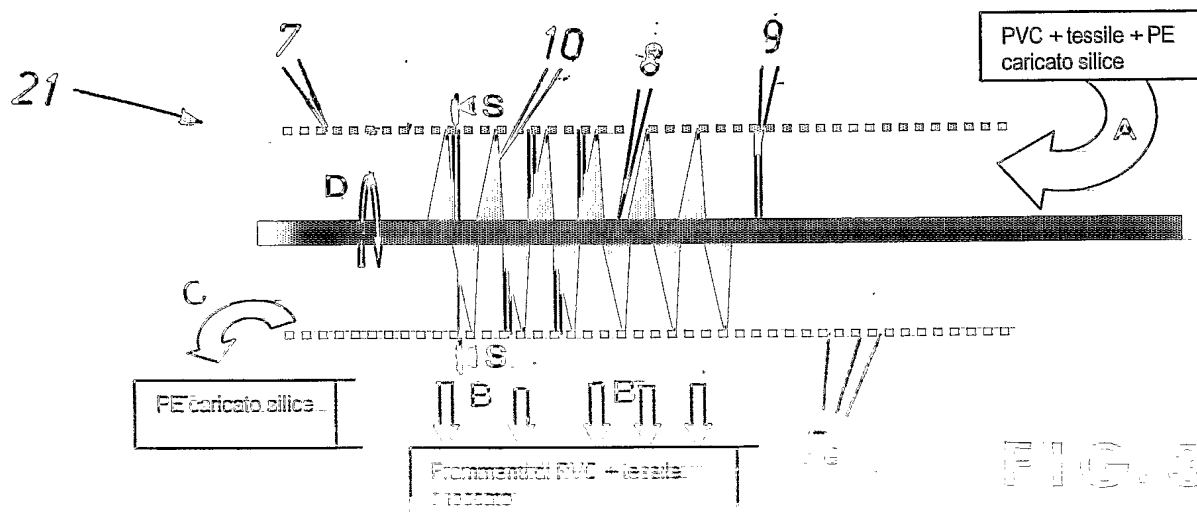


FIG.3



PCT/IB2005/000291

